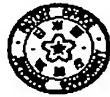


(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2004074070 A

(43) Date of publication of application: 11.03.04

(51) Int. Cl

**B01D 71/02**  
**C22C 27/02**  
**H01M 8/06**  
**// C01B 3/56**

(21) Application number: 2002240080

(22) Date of filing: 21.08.02

(71) Applicant: JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(72) Inventor: SASAKI TAKESHI  
TAKAHASHI MASASHI  
EBISAWA TAKASHI  
TERAO KATSUHIRO  
KABUTOMORI TOSHIKI

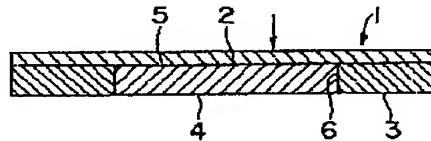
(54) HYDROGEN-PERMEABLE MEMBRANE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen-permeable membrane using an inexpensive and easily obtainable material instead of Pd or a Pd alloy in order to solve the problem that Pd is very expensive and hard to obtain, the conventional hydrogen-permeable membrane is also very expensive since a large quantity of Pd is used and the price of a reformer is raised remarkably.

SOLUTION: At least a part of the hydrogen-permeable membrane is formed from a Ta alloy which contains Ta as a base metal and one or more metallic elements selected from the group consisting of Au, Cr, Fe, Pt, Ru and W as additive metals.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

A hydrogen permeable film currently forming with Ta alloy which added one or more sorts of metallic elements chosen from a group which at least some hydrogen permeable films (2) become from Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W by using Ta as a base metal as an addition metal.

[Claim 2]

A hydrogen permeable film of claim 1, wherein content of said Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W is below 50 atom %.

[Claim 3]

A hydrogen permeable film currently forming by rolling Ta alloy in which at least some hydrogen permeable films (2) added Mo as an addition metal at least by using Ta as a base metal.

[Claim 4]

A hydrogen permeable film of claim 3, wherein content of said Mo is below seven atom %.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

#### [Field of the Invention]

This invention relates to a hydrogen permeable film.

[0002]

#### [Description of the Prior Art]

When using natural gas, town gas, etc. as hydrogen sources of a fuel cell, application of the steam-reforming machine of the membrane reactor method with which the hydrogen permeable film was incorporated is considered. In the steam-reforming machine of the method concerned, when hydrocarbon and steams, such as natural gas and town gas, react on a catalyst, mixed gas, such as hydrogen, CO, and CO<sub>2</sub>, generates. Since a hydrogen permeable film penetrates only hydrogen, only hydrogen penetrates a hydrogen permeable film among the mixed gas which arrived at the hydrogen permeable film surface, and it is emitted from a membranous opposite hand. In the steam-reforming machine of the method concerned, the pure water matter of 100% of purity can be obtained theoretically, and these hydrogen is supplied to the fuel cell etc. which are hydrogen utilizing systems.

[0003]

As the present hydrogen permeable film, Pd and Pd alloy are mainly used. The thing which also has a big steam-reforming machine as a result and which hydrogen permeation performance is low in pure Pd, and needs a big membrane area in order to earn hydrogen permeation speed, and intermediary \*\*\*\*\*. In pure Pd, when it holds in a hydrogen atmosphere in low temperature, a hydride generates. On the other hand, when a scram arises with a steam-reforming machine, it is expected that a hydrogen permeable film is cooled in a hydrogen atmosphere. For this reason, when pure Pd is used as a hydrogen permeable film, cubical expansion arises by generation of a hydride and a film is damaged.

[0004]

Then, in order to control generation of the hydride in the improvement in the hydrogen permeability of Pd, and low temperature, the alloy which made Pd add Ag is used.

[0005]

However, since Pd is dramatically expensive, in the hydrogen permeable film which uses conventional Pd so much, the price of reformers rises greatly. Therefore, development of the hydrogen permeable film by a cheap material with easy acquisition which replaces Pd or Pd alloy is expected.

[0006]

It is known that hydrogen permeation ability is proportional to the product of the degree of hydrogen dissolution and a hydrogen diffusion rate.

Although V, Nb, Ta, etc. can be mentioned as a metallic element with this larger value than Pd, Since these tend to generate a hydride when hydrogen invades into metal, depending on conditions, such as temperature at the time of using it as a hydrogen permeable film, and a pressure, phenomena, such as cubical expansion, arise by generation of a hydride, and a film damages them.

[0007]

The hydrogen permeable film which the JP,4-74045,B gazette, the JP,5-79367,B gazette, and the JP,6-98281,B gazette were made to constitute from an alloy which replaced with Pd and added nickel, Co, Mo, etc. to V is indicated. Although V is cheap as compared with Pd and a raw material price becomes 1/10 or less as compared with the hydrogen permeable film which used Pd as the main ingredients, a hydrogen permeation coefficient is equivalent to Pd-Ag, or less than it.

[0008]

Have the hydrogen permeability superior to Pd alloy in a JP,2001-170460,A gazette, and it aims at providing a hydrogen separating material provided with the hydrogen permeable film which can be manufactured cheaply on the surface of the porous base material, and a manufacturing method for the same in it, receiving the metal membrane of V, Nb, or Ta or V, Nb, or Ta on the surface of the porous body which sintered and obtained a metal powder or ceramic powder – nickel, Co, or Mo – 5 - 20wt% – the hydrogen separating material in which the added alloy film was formed is indicated.

[0009]

However, since a hydride generates when pure Ta is held in a hydrogen atmosphere in low temperature, When pure Ta is used as a hydrogen permeable film, depending on the operating condition in the steam-reforming machine of a membrane reactor method, cubical expansion arises by generation of a hydride, and it is expected that a film is damaged. In the above-mentioned JP,2001-170460,A gazette, it is considered as the technique of carrying out the thinning of the hydrogen permeable film material, and the cathode arc type ion plating method is used. However, since it is easy to generate a pinhole in a film when using such a forming-membranes method as a manufacturing method of hydrogen permeable film material, in addition to ingredients other than hydrogen becoming the cause of passing a hydrogen permeable film, it has the technical technical problem that a manufacturing cost becomes expensive.

[0010]

In this invention, the predetermined metallic element which is effective in making Ta control hydride generation is added. Therefore, it is made based on the knowledge by this invention person that generation of a hydride can be controlled etc., suppressing the fall of the hydrogen permeation ability of Ta in a slight quantity, The hydrogen permeable film which made use of Pd or Pd alloy control is provided, and it aims at making the manufacture easy and cheap.

That is, in this invention, Ta is used as a base metal and a predetermined metallic element with the function to make Ta control hydride generation is added.

Therefore, it sets it as the 1st purpose to provide the hydrogen permeable film which made the breakage accompanying hydride generation control, maintaining high hydrogen permeation ability by obtaining Ta alloy and considering it as the hydrogen permeable film which has this Ta alloy in part at least.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

This invention is made in view of the above-mentioned conventional technical technical problem.

The composition is as follows.

At least some hydrogen permeable films 2 use Ta as a base metal, and inventions of claim 1 are Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and a hydrogen permeable film in which it is characterized by being formed with Ta alloy which added one or more sorts of metallic elements chosen from a group which consists of W as an addition metal.

An invention of claim 2 is a hydrogen permeable film of claim 1, wherein content of said Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W is below 50 atom %.

It is the hydrogen permeable film currently forming when an invention of claim 3 rolls Ta alloy which at least some hydrogen permeable films 2 used Ta as a base metal, and added Mo as an addition metal at least.

An invention of claim 4 is a hydrogen permeable film of claim 3, wherein content of said Mo is below seven atom %.

[0012]

[Embodiment of the Invention]

Drawing 1 shows the hydrogen permeable film unit using the hydrogen permeable film concerning this invention, and this hydrogen permeable film unit 1 is provided with the hydrogen permeable film 2 which has a transmission film made from Ta alloy in order to avoid use of Pd or Pd alloy as much as possible. The hydrogen permeable film unit 1 is provided with the metal frames 3, and is joining the hydrogen permeable film 2 by the joined part 5 to either [ at least ] the frame 3 or the porous support 4. By methods, such as plating, CVD (gaseous phase chemical reaction), and sputtering, it is forming the hydrogen permeable film 2 in the surface of the frame 3 or the porous support 4, and the joined part 5 is formed simultaneously, or the hydrogen permeable film 2 is beforehand manufactured with cold rolling, and it joins it using diffusion, and is formed. It can be made to join by the joined part 5 to either [ at least ] the frame 3 or the porous support 4 with the diffusion bonding technique which carries out application-of-pressure heating, without carrying out melting of the hydrogen permeable film 2 in the case of the hydrogen permeable film 2 which has especially Ta alloy which added Mo as an addition metal.

[0013]

The porous support 4 is powder, such as ceramics, glass, and stainless steel, and a sintered compact of textiles, and has

a communicating hole which passes hydrogen. Between this frame 3 and porous support 4, it is joined by welding, soldering, etc. so that leak may not be produced, and it has the joined part 6.

[0014]

The hydrogen permeable film 2 can also be considered as the three-tiered structure shown in drawing 2. This is \*\*\*\*\* about both sides of transmission film 2b made from Ta alloy by the transmission films 2a and 2c made from Pd or Pd alloy. The transmission films 2a and 2c made from Pd or Pd alloy can also be arranged only to the one side face of transmission film 2b made from Ta alloy, and transmission film 2b made from Ta alloy should just form at least some hydrogen permeable films. Also in this case, as shown transmission film 2b and the porous support 4 of the transmission films 2a and 2c made from Pd or Pd alloy, and the product made from Ta alloy in drawing 2, where it is piled up, the whole can be joined by diffusion bonding technique.

[0015]

Although Ta is generally excellent in hydrogen permeation ability, it is lacking in the breakage-proof nature in accordance with hydride generation. this invention persons found out that waterproof matter brittleness improved, suppressing the fall of the hydrogen permeation ability of Ta in a slight quantity by adding Au which is effective in making Ta control hydride generation, Cr, Fe, Mo, Pt, Ru, and at least one or more sorts of metallic elements chosen from the group of W. However, since these addition has the effect of reducing hydrogen permeation ability, extensive addition decreases hydrogen permeation ability remarkably. Then, when said alloying elements are Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W, it is [ below 50 atom % ] preferably desirable [ the addition to Ta ] for a maximum to be 30atom%. When said alloying element is Mo, it is desirable for the addition to Ta to be below seven atom % in consideration of the thinning by machining. If below seven atom % carries out the addition to Ta of Mo, the laminated hydrogen permeable film 2 can be formed controlling the crack under rolling.

[0016]

By according to such a hydrogen permeable film, using Ta as a base metal and forming a hydrogen permeable film with Ta alloy which added Au, Cr, Fe, Mo, Pt, Ru, and at least one or more sorts of metallic elements chosen from the group of W, It is possible to reconcile hydrogen permeability and the preventive effect of the breakage accompanying hydride generation.

[0017]

The ingot containing the slab of Ta alloy which added one or more sorts of metallic elements chosen from Au, Cr, Fe, Mo, Pt, Ru, and the group that consists of W as an addition metal is produced by using Ta as a base metal, On the other hand, the plate of required thickness is created for uniformity heat treatment with rolling after \*\*\*\*\* , and if what carried out mirror polishing of this is used for the hydrogen permeable film 2, mass production of the hydrogen permeable film 2 will become easy.

[0018]

[Work example 1]

The addition of Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W which are added to Ta was changed like the column of the sample name in Table 1, and the ingot of these Ta alloy was produced by plasma arc melting. ten atom % Namely, the sample of example (1) - (6) contains Au, Cr, Fe, Pt, Ru, or the W in Ta, respectively. As for the sample of a comparative example (1), the sample of a comparative example (2) is set to Pd from pure Ta 23 atom % Including Ag. 70 atom % The sample of comparative example (3) - (8) contains Au, Cr, Fe, Pt, Ru, or the W in Ta, respectively.

[0019]

The produced ingot creates a 1-mm-thick plate for uniformity heat treatment with rolling between the colds after \*\*\*\*\* , and is \*\*\*\*\* about annealing heat treatment further. From the plate which carried out the annealing process, a disk 20 mm in diameter was started and what carried out mirror polishing was used as the specimen of the hydrogen permeable film 2. This specimen was installed in hydrogen permeation test equipment, and hydrogen permeation speed [ in / considering hydrogen pressure as 2 atmospheres of primary sides and 1 atmosphere of the downstream / 500 \*\* ] was measured. The hydrogen permeation coefficient was computed by the following formula (1), and compared hydrogen permeation performance with this coefficient.

[0020]

$$Q=J \cdot t / A / (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) \quad \text{--- (1)}$$

However, Q:hydrogen-permeation coefficient, J:hydrogen-permeation speed, t:thickness, A:membrane area, a  $P_1$ :primary-side pressure,  $P_2$ : Secondary side pressure

[0021]

About the crack nature in low temperature, after cooling to a room temperature, maintaining the hydrogen pressure at the

time of an examination after a hydrogen permeation examination, and exhausting hydrogen at a room temperature, temperature up was again carried out [ in order to imitate the scram in the steam-reforming machine of a membrane reactor method and a subsequent restart, ] to 500 \*\*. When it cooled by a hydrogen atmosphere to the room temperature, the specimen was taken out, and the existence of generation of the hydride by X diffraction measurement was checked. [0022]

These results are summarized in Table 1 and it is shown in it. The hydrogen permeation coefficient of Pd-23Ag of a comparative example (1) is  $6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{m}/\text{m}^2 \text{s}/\text{Pa}^{1/2}$ . Generating of the crack was not accepted, even if it cooled to the room temperature and reheated this specimen after that in a hydrogen atmosphere. Generation of the hydride was not accepted in X diffraction measurement immediately after cooling to a room temperature by a hydrogen atmosphere.

Although Ta of a comparative example (2) shows Ag about 8 times the hydrogen permeation coefficient of Pd-23, a crack occurs in cooling in a hydrogen atmosphere, and a subsequent heating process. Generation of the hydride was accepted in X diffraction measurement about the specimen cooled by a hydrogen atmosphere at \*\*\*\*\* and the time. That is, \*\*\*\*\* cubical expansion arises in generation of a hydride, distortion occurs inside by this, and Ta is imagined to be \*\*\*\*\* by breakage.

[0023]

EXAMPLE – (1) - (6) did ten atom % addition of Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W at Ta, respectively. Although a hydrogen permeation coefficient decreases from Ta in the case of which, the hydrogen permeation coefficient higher than Pd-23Ag which is a comparative example (1) is shown. The crack was not accepted, even if it cooled in a hydrogen atmosphere and reheated these specimens after that further. Generation of the hydride was not accepted to be \*\*\*\*\* in X diffraction measurement immediately after cooling these alloys by a hydrogen atmosphere at the time. That is, it is judged by adding Au, Cr, Fe, Pt, Ru, and W to Ta that there is a preventive effect of the crack accompanying generation of a hydride.

[0024]

However, if the addition of Au, Cr, Fe, Pt and Ru to Ta, or W exceeds 70 atom % as shown in comparative example (3) - (8), the operation which decreases a hydrogen permeation coefficient will become large, and a hydrogen permeation coefficient will become small rather than Pd-23Ag.

[0025]

[Table 1]

表1 試料の詳細

試料名	透過係数	割れの有無	水素化物生成の有無	
	$m^3 \cdot m/m^2/s/Pa^{1/2}$			
Pd-23Ag	$6.3 \times 10^{-10}$	無	無	比較例(1)
Ta	$4.9 \times 10^{-9}$	有	有	比較例(2)
Ta-10Au	$8.6 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(1)
Ta-70Au	$2.3 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(3)
Ta-10Cr	$9.3 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(2)
Ta-70Cr	$6.8 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(4)
Ta-10Fe	$9.5 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(3)
Ta-70Fe	$7.9 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(5)
Ta-10Pt	$8.2 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(4)
Ta-70Pt	$2.6 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(6)
Ta-10Ru	$9.0 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(5)
Ta-70Ru	$5.8 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(7)
Ta-10W	$9.2 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(6)
Ta-70W	$4.2 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(8)

試料名における数字は、at%を表す

[0026]

[Work example 2]

The addition of Mo was changed to Ta like the column of the sample name in Table 2, and the ingot of these Ta alloy was produced by plasma arc melting. Namely, an example and a comparative example The additions of Mo in [3] are 5.5atom% and 8.6atom%, respectively. The produced ingot creates a 0.1-mm-thick plate for uniformity heat treatment with rolling between the colds after \*\*\*\*\*, and is \*\*\*\*\* about annealing heat treatment further. The plate which carried out the annealing process used as the specimen of the hydrogen permeable film 2 made from Ta alloy what started and carried out mirror polishing of the disk 20 mm in diameter.

[0027]

This specimen was installed in hydrogen permeation test equipment, and hydrogen permeation speed [ in / considering hydrogen pressure as 1.2 atmospheres of primary sides and 1 atmosphere of the downstream / 500 \*\* ] was measured. The hydrogen permeation coefficient was computed by the above-mentioned (1) formula, and compared hydrogen permeation performance with this coefficient. The comparative example (1) and (2) is the respectively same ingredient as the comparative example (1) and (2) of Example 1, and the hydrogen permeation coefficient it can consider that is the same substantially was obtained. About the crack nature in low temperature, after cooling to a room temperature, maintaining the hydrogen pressure at the time of an examination after a hydrogen permeation examination, and exhausting hydrogen at a room temperature, temperature up was again carried out [ in order to imitate the scram in the steam-reforming machine of a membrane reactor method and a subsequent restart, ] to 500 \*\*. When it cooled by a hydrogen atmosphere to the room temperature, the specimen was taken out, and the existence of generation of the hydride by X diffraction measurement was checked.

[0028]

These results are summarized in Table 2 and it is shown in it. The hydrogen permeation coefficient of Pd-23Ag of a comparative example (1) is  $5.8 \times 10^{-10} m^3/m^2/s/Pa^{1/2}$ . Generating of the crack was not accepted, even if it cooled to the room temperature and reheated this specimen after that in a hydrogen atmosphere. Generation of the hydride was not

accepted in X diffraction measurement immediately after cooling to a room temperature by a hydrogen atmosphere. Although Ta of a comparative example (2) shows Ag about 8 times the hydrogen permeation coefficient of Pd-23, a crack occurs in cooling in a hydrogen atmosphere, and subsequent heating. Generation of the hydride was accepted in X diffraction measurement about the specimen cooled by a hydrogen atmosphere at \*\*\*\*\* and the time.

[0029]

On the other hand, in the example, 5.5 atom % addition of Mo is done at Ta, and although a hydrogen permeation coefficient decreases from Ta (comparative example (2)), it shows the hydrogen permeation coefficient higher than Pd-23Ag which is a comparative example (1). The crack was not accepted, even if it cooled in a hydrogen atmosphere and reheated the specimen of the example after that further. A hydride was not accepted to be \*\*\*\*\* in X diffraction measurement immediately after cooling the alloy of an example by a hydrogen atmosphere at the time. That is, it is judged by adding Mo to Ta that there is a preventive effect of the crack accompanying generation of a hydride.

[0030]

However, a comparative example If the addition of Mo exceeds seven atom % as shown in [3], in a rolling process, a crack will arise into hydrogen permeable film material. Therefore, it becomes difficult to carry out the thinning of the hydrogen permeable film material cheaply. Therefore, by rolling Ta alloy which added Mo as an addition metal, As for the content of Mo, when making the hydrogen permeable film 2 form (i.e., when forming by rolling Ta alloy which used Ta as the base metal for at least some hydrogen permeable films 2, and added Mo as an addition metal at least), it is desirable that below seven atom % carries out.

[0031]

[Table 2]

表2 試料の詳細

試料名	圧延加工の可否	透過係数	水素化物生成の有無	
		$m^3 \cdot m/m^2/s/Pa^{1/2}$		
Pd-23Ag	○	$5.8 \times 10^{-10}$	無	比較例(1)
Ta	○	$4.5 \times 10^{-9}$	有	比較例(2)
Ta-5.5Mo	○	$1.5 \times 10^{-9}$	無	実施例
Ta-8.6Mo	×	—	—	比較例(3)

試料名における数字は、at%を表す

[0032]

[Effect of the Invention]

According to the hydrogen permeable film concerning this invention, the following effect can be done so so that I may be understood by the above explanation.

By making it form with Ta alloy which added at least one or more sorts of metallic elements chosen from the group which uses Ta as a base metal and consists of Au, Cr, Fe, Mo, Pt, Ru, and W in at least some hydrogen permeable films, The hydrogen permeable film which is excellent in the preventive effect of the crack accompanying hydrogen permeability or hydride generation can be obtained from Pd or Pd alloy more than equivalent.

[0033]

in addition, at least some hydrogen permeable films – acquisition – it is also possible to manufacture with an easy and cheap material, and to reduce substantially the amount of Pd in a hydrogen permeable film or Pd alloy used, or to make it zero. Thereby, manufacture of a hydrogen permeable film can be made easy and cheap.

[0034]

Like claim 3, at least some hydrogen permeable films use Ta as a base metal, and if formed by rolling Ta alloy which added Mo as an addition metal, efficient production of a good hydrogen permeable film without a pinhole etc. will become easily and cheap.

[0035]

The hydrogen permeable film of required thickness can be formed good, without producing the crack in a rolling process

like claim 4, if below seven atom % carries out content of Mo.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view showing the outline of a hydrogen permeable film unit provided with the hydrogen permeable film concerning 1 embodiment of this invention.

[Drawing 2]The enlarged drawing showing the important section of the hydrogen permeable film unit concerning other constructional examples.

[Description of Notations]

1: A hydrogen permeable film unit, 2:hydrogen permeable film, a 2a:film (Pd or Pd alloy), the transmission film made from a 2b:Ta alloy, a 2c:film (Pd or Pd alloy), 3:frame, 4:porous support, 5, 6 : joined part.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

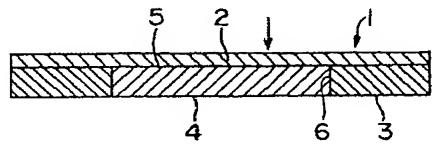
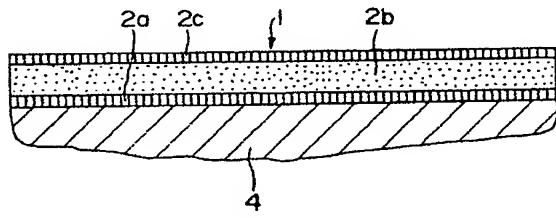
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]**

---

**[Translation done.]**

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-74070  
(P2004-74070A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
B 01 D 71/02	B 01 D 71/02	5 0 0
C 22 C 27/02	C 22 C 27/02	1 0 3
H 01 M 8/06	H 01 M 8/06	G
// C 01 B 3/56	C 01 B 3/56	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-240080 (P2002-240080)	(71) 出願人	000004215 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成14年8月21日 (2002.8.21)	(74) 代理人	100083828 弁理士 前田 宏之
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託研究項目「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業 固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(72) 発明者	佐々木 剛 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(72) 発明者	高橋 正史 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(72) 発明者	海老沢 孝 神奈川県横浜市金沢区福浦2丁目2番1号 株式会社日本 製鋼所内

最終頁に続く

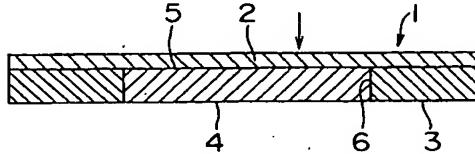
(54) 【発明の名称】水素透過膜

## (57) 【要約】

【課題】 Pd は非常に高価かつ入手困難であり、従来の Pd を多量に使用する水素透過膜は、大変に高価であり、改質器の価格を大きく上昇させてしまうため、Pd 又は Pd 合金に代わる安価かつ入手容易な材料を用いた水素透過膜の開発が期待されている。

【解決手段】 水素透過膜 2 の少なくとも一部が、Ta をベース金属として、Au、Cr、Fe、Pt、Ru、W からなる群から選ばれる 1 種以上の金属元素を添加金属として添加した Ta 合金によって形成されている。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水素透過膜(2)の少なくとも一部が、Taをベース金属として、Au、Cr、Fe、Pt、Ru、Wからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を添加金属として添加したTa合金によって形成されていることを特徴とする水素透過膜。

## 【請求項 2】

前記Au、Cr、Fe、Pt、Ru、Wの含有量が、50原子%以下であることを特徴とする請求項1の水素透過膜。

## 【請求項 3】

水素透過膜(2)の少なくとも一部が、Taをベース金属として、少なくともMoを添加金属として添加したTa合金を、圧延することによって形成されていることを特徴とする水素透過膜。

10

## 【請求項 4】

前記Moの含有量が、7原子%以下であることを特徴とする請求項3の水素透過膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、水素透過膜に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術及びその課題】

燃料電池の水素源として天然ガスや都市ガス等を使用する際、水素透過膜が組み込まれたメンブレンリアクタ方式の水蒸気改質器の適用が検討されている。当該方式の水蒸気改質器では、触媒上で天然ガス、都市ガス等の炭化水素と水蒸気とが反応することにより、水素、CO、CO<sub>2</sub>などの混合ガスが生成する。水素透過膜は水素のみを透過することから、水素透過膜表面に到達した混合ガスのうち、水素のみが水素透過膜を透過して膜の反対側から放出される。当該方式の水蒸気改質器では、理論上、純度100%の純水素を得ることができ、これらの水素は水素利用装置である燃料電池等に供給される。

20

## 【0003】

現在の水素透過膜としては、主としてPdやPd合金が用いられている。純Pdでは水素透過性能が低く、水素透過速度を稼ぐためには大きな膜面積を必要とし、結果として水蒸気改質器も大きなものとなってしまう。また、純Pdでは低温において水素雰囲気中で保持した場合、水素化物が生成する。一方、水蒸気改質器で緊急停止が生じる場合、水素雰囲気中で水素透過膜が冷却されることが予想される。このため、純Pdを水素透過膜として使用した場合、水素化物の生成により体積膨張が生じ、膜が破損する。

30

## 【0004】

そこで、Pdの水素透過性の向上及び低温における水素化物の生成を抑制するために、PdにAgを添加させた合金が使用されている。

## 【0005】

しかしながら、Pdは非常に高価であるので、従来のPdを多量に使用する水素透過膜では、改質器の価格が大きく上昇する。従つて、Pd又はPd合金に代わる安価でかつ入手が容易な材料による水素透過膜の開発が期待されている。

40

## 【0006】

水素透過能は、水素固溶度と水素拡散速度との積に比例することが知られており、この値がPdより大きい金属元素として、V、Nb、Ta等を挙げることができるが、これらは、水素が金属中に侵入することによって水素化物を生成し易いので、水素透過膜として使用する際の温度や圧力などの条件によっては、水素化物の生成によって体積膨張などの現象が生じ、膜が破損する。

## 【0007】

特公平4-74045公報、特公平5-79367公報、特公平6-98281公報には、Pdに代えてVにNi、Co、Moなどを添加した合金で構成させた水素透過膜が開示

50

されている。VはPdと比較して安価であり、Pdを主成分とした水素透過膜と比較して原料価格は1/10以下となるが、水素透過係数はPd-Agと同等あるいはそれ以下である。

【0008】

特開2001-170460公報には、Pd合金より優れた水素透過性を有し、安価に製造できる水素透過膜を多孔基材の表面に備えた水素分離材料及びその製造方法を提供することを目的として、金属粉もしくはセラミック粉を焼結して得た多孔体の表面に、V、Nb又はTaの金属膜か、あるいは、V、Nb又はTaに対し、Ni、Co又はMoを5~20wt%添加した合金膜を形成した水素分離材料が開示されている。

【0009】

しかしながら、純Taを低温において水素雰囲気中で保持した場合、水素化物が生成するので、純Taを水素透過膜として使用した場合、メンブレンリアクタ方式の水蒸気改質器における運転条件によつては、水素化物の生成により体積膨張が生じ、膜が破損することが予想される。また、上記の特開2001-170460公報では、水素透過膜材料を薄肉化する手法として、カソードアーク式イオンプレーティング法を用いている。しかし、水素透過膜材料の製造法としてこのような成膜法を用いる場合、膜内にピンホールが発生しやすいので、水素以外の成分が水素透過膜を通過してしまう原因になることに加え、製作費が高価になるという技術的課題を有している。

【0010】

本発明は、Taに、水素化物生成を抑制させる効果がある所定の金属元素を添加することにより、Taの水素透過能の低下を僅かな量に抑えつつ、水素化物の生成を抑制することができるという本発明者等による知見に基づいてなされたものであり、Pd又はPd合金の使用を抑制させた水素透過膜を提供し、その製作を容易かつ安価とすることを目的としている。すなわち、本発明は、Taをベース金属とし、Taに、水素化物生成を抑制させる機能がある所定の金属元素を添加することによりTa合金を得、このTa合金を少なくとも一部に有する水素透過膜とすることにより、高い水素透過能を維持しつつ、水素化物生成に伴う破損を抑制させた水素透過膜を提供することを第1の目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記従来の技術的課題に鑑みてなされたもので、その構成は、次の通りである。

請求項1の発明は、水素透過膜2の少なくとも一部が、Taをベース金属として、Au、Cr、Fe、Pt、Ru、Wからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を添加金属として添加したTa合金によって形成されていることを特徴とする水素透過膜である。

請求項2の発明は、前記Au、Cr、Fe、Pt、Ru、Wの含有量が、50原子%以下であることを特徴とする請求項1の水素透過膜である。

請求項3の発明は、水素透過膜2の少なくとも一部が、Taをベース金属として、少なくともMoを添加金属として添加したTa合金を、圧延することによつて形成されていることを特徴とする水素透過膜である。

請求項4の発明は、前記Moの含有量が、7原子%以下であることを特徴とする請求項3の水素透過膜である。

【0012】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明に係る水素透過膜を用いる水素透過膜ユニットを示し、この水素透過膜ユニット1は、Pd又はPd合金の使用を極力避けるために、Ta合金製の透過膜を有する水素透過膜2を備える。水素透過膜ユニット1は、金属製の枠体3を備え、水素透過膜2を枠体3及び多孔質支持体4の内の少なくとも一方に、接合部5によつて接合させている。接合部5は、メッキ、CVD(気相化学反応)、スパッタリングなどの方法によつて、水素透過膜2を枠体3又は多孔質支持体4の表面に形成することで、同時に形成され、あるいは水素透過膜2を予め冷間圧延により製造し、拡散を利用して接合させて形成している。

。殊に、M oを添加金属として添加したT a合金を有する水素透過膜2の場合には、水素透過膜2を溶融させることなく加圧加熱する拡散接合法によつて枠体3及び多孔質支持体4の内の少なくとも一方に、接合部5によつて接合させることができる。

【0013】

多孔質支持体4は、セラミック、ガラス、ステンレス等の粉末や纖維の焼結体であり、水素を通過させる連通孔を有している。この枠体3と多孔質支持体4との間は、リークを生じないように溶接、ろう付けなどによつて接合され、接合部6を有している。

【0014】

水素透過膜2は、図2に示す3層構造とすることも可能である。これは、T a合金製の透過膜2bの両面をP d又はP d合金製の透過膜2a, 2cによつて覆つてある。なお、P d又はP d合金製の透過膜2a, 2cは、T a合金製の透過膜2bの一側面のみに配置することも可能であり、T a合金製の透過膜2bは、水素透過膜の少なくとも一部を形成していればよい。この場合にも、P d又はP d合金製の透過膜2a, 2c、T a合金製の透過膜2b及び多孔質支持体4を図2に示すように重ね合わせた状態で、拡散接合法によつて全体を接合させることができる。

【0015】

T aは、一般に水素透過能に優れているが、水素化物生成に伴う耐破損性に乏しい。本発明者等は、T aに、水素化物生成を抑制させる効果があるA u、C r、F e、M o、P t、R u、Wの群から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を添加することにより、T aの水素透過能の低下を僅かな量に抑えつつ、耐水素脆性が向上することを見いだした。ただし、これらの添加は、水素透過能を低下させる効果を有することから、大量添加は水素透過能を著しく減少させる。そこで、前記添加元素がA u、C r、F e、P t、R u、Wの場合、T aへの添加量は50原子%以下、好ましくは上限が30原子%であることが望ましい。また、前記添加元素がM oの場合、機械加工による薄肉化を考慮して、T aへの添加量は7原子%以下であることが望ましい。M oのT aへの添加量を7原子%以下とすれば、圧延中の割れを抑制しながら、薄板状の水素透過膜2を形成することができる。

【0016】

このような水素透過膜によれば、T aをベース金属とし、A u、C r、F e、M o、P t、R u、Wの群から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を添加したT a合金によつて水素透過膜を形成することにより、水素透過性と水素化物生成に伴う破損の防止効果とを両立させることが可能である。

【0017】

T aをベース金属として、A u、C r、F e、M o、P t、R u、Wからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を添加金属として添加したT a合金のスラブを含むインゴットを作製し、これに対して均質化熱処理を行つた後、圧延により所要厚さの板材を作成し、これを鏡面研磨したものを水素透過膜2に使用すれば、水素透過膜2の大量生産が容易になる。

【0018】

【実施例1】

T aに添加するA u、C r、F e、P t、R u、Wの添加量を表1における試料名の欄のように変化させ、プラズマアーク溶解により、これらT a合金のインゴットを作製した。すなわち、実施例(1)～(6)の試料は、T aにA u、C r、F e、P t、R u又はWの内のいずれかをそれぞれ10原子%含む。比較例(1)の試料は、P dにA gを23原子%含み、比較例(2)の試料は純T aからなる。また、比較例(3)～(8)の試料は、T aにA u、C r、F e、P t、R u又はWの内のいずれかをそれぞれ70原子%含む。

【0019】

作製したインゴットは均質化熱処理を行つた後、冷間での圧延により厚さ1mmの板材を作成し、さらに焼鈍熱処理を行つた。焼鈍処理した板材から、直径20mmの円板を切り出して、鏡面研磨したものを水素透過膜2の試験片とした。この試験片を、水素透過試験

装置に設置し、水素圧力を一次側2気圧、二次側1気圧として、500°Cにおける水素透過速度を測定した。水素透過係数は次の式(1)により算出し、この係数により水素透過性能を比較した。

【0020】

$$Q = J \cdot t / A / (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) \dots (1)$$

但し、Q：水素透過係数、J：水素透過速度、t：膜厚、A：膜面積、P<sub>1</sub>：一次側圧力、P<sub>2</sub>：二次側圧力

【0021】

また、低温での割れ性については、メンブレンリアクタ方式の水蒸気改質器における緊急停止及びその後の再始動を模擬するために、水素透過試験後に試験時の水素圧力を維持したままで室温まで冷却した後、室温で水素を排気してから再び500°Cに昇温させた。また、室温まで水素雰囲気で冷却した時点で試験片を取り出し、X線回折測定による水素化物の生成の有無を確認した。

【0022】

表1に、これらの結果をまとめて示してある。比較例(1)のPd-23Agの水素透過係数は $6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ m/m}^2 / \text{s} / \text{Pa}^{1/2}$ である。この試験片を水素雰囲気中で室温まで冷却し、その後再加熱しても割れの発生は認められなかつた。また、水素雰囲気で室温まで冷却した直後のX線回折測定では、水素化物の生成は認められなかつた。比較例(2)のTaはPd-23Agの約8倍の水素透過係数を示すが、水素雰囲気中における冷却及びその後の加熱過程において割れが発生する。水素雰囲気で冷却した試験片についてX線回折測定を行つたところ、水素化物の生成が認められた。すなわち、Taは水素化物の生成に伴つて体積膨張が生じ、これにより内部に歪みが発生して破損に至つたと推察される。

【0023】

実施例(1)～(6)は、TaにAu、Cr、Fe、Pt、Ru、Wをそれぞれ10原子%添加した。いずれの場合においても水素透過係数はTaより減少するものの、比較例(1)であるPd-23Agよりは高い水素透過係数を示している。これらの試験片を水素雰囲気中において冷却し、さらにその後再加熱しても、割れは認められなかつた。また、これらの合金を水素雰囲気で冷却した直後にX線回折測定を行つたところ、水素化物の生成は認められなかつた。つまり、TaにAu、Cr、Fe、Pt、Ru、Wを添加することにより、水素化物の生成に伴う割れの防止効果があると判断される。

【0024】

しかし、比較例(3)～(8)に示すように、Taに対するAu、Cr、Fe、Pt、Ru又はWの添加量が70原子%を越えると、水素透過係数を減少させる作用が大きくなり、Pd-23Agよりも水素透過係数が小さくなる。

【0025】

【表1】

表1 試料の詳細

試料名	透過係数	割れの有無	水素化物生成の有無	
	$m^3 \cdot m/m^2/s/Pa^{1/2}$			
Pd-23Ag	$6.3 \times 10^{-10}$	無	無	比較例(1)
Ta	$4.9 \times 10^{-9}$	有	有	比較例(2)
Ta-10Au	$8.6 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(1)
Ta-70Au	$2.3 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(3)
Ta-10Cr	$9.3 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(2)
Ta-70Cr	$6.8 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(4)
Ta-10Fe	$9.5 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(3)
Ta-70Fe	$7.9 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(5)
Ta-10Pt	$8.2 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(4)
Ta-70Pt	$2.6 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(6)
Ta-10Ru	$9.0 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(5)
Ta-70Ru	$5.8 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(7)
Ta-10W	$9.2 \times 10^{-10}$	無	無	実施例(6)
Ta-70W	$4.2 \times 10^{-11}$	無	無	比較例(8)

試料名における数字は、at%を表す

### 【0026】

#### 【実施例2】

TaにMoの添加量を表2における試料名の欄のように変化させ、プラズマアーク溶解により、これらTa合金のインゴットを作製した。すなわち、実施例及び比較例【3】におけるMoの添加量は、それぞれ5.5原子%、8.6原子%である。作製したインゴットは、均質化熱処理を行った後、冷間での圧延により、厚さ0.1mmの板材を作成し、さらに焼鈍熱処理を行った。焼鈍処理した板材は、直径20mmの円板を切り出して、鏡面研磨したものをTa合金製の水素透過膜2の試験片とした。

### 【0027】

この試験片を、水素透過試験装置に設置し、水素圧力を一次側1.2気圧、二次側1気圧として、500°Cにおける水素透過速度を測定した。水素透過係数は上記(1)式により算出し、この係数により水素透過性能を比較した。比較例(1)及び(2)は、実施例1の比較例(1)及び(2)とそれぞれ同様の成分であり、実質的に同じとみなせる水素透過係数が得られた。また、低温での割れ性については、メンブレンリアクタ方式の水蒸気改質器における緊急停止及びその後の再始動を模擬するために、水素透過試験後に試験時の水素圧力を維持したまま室温まで冷却した後、室温で水素を排気してから再び500°Cに昇温させた。また、室温まで水素雰囲気で冷却した時点で試験片を取り出し、X線回折測定による水素化物の生成の有無を確認した。

### 【0028】

表2に、これらの結果をまとめて示してある。比較例(1)のPd-23Agの水素透過係数は $5.8 \times 10^{-10} m^3/m^2/s/Pa^{1/2}$ である。この試験片を水素雰囲気中で室温まで冷却し、その後再加熱しても割れの発生は認められなかつた。また、水素雰囲気で室温まで冷却した直後のX線回折測定では、水素化物の生成は認められなかつた。比較例(2)のTaはPd-23Agの約8倍の水素透過係数を示すが、水素雰囲気中における冷却及びその後の加熱において割れが発生する。水素雰囲気で冷却した

試験片についてX線回折測定を行ったところ、水素化物の生成が認められた。

【0029】

これに対し、実施例では、TaにMoを5.5原子%添加しており、水素透過係数はTa(比較例(2))より減少するものの、比較例(1)であるPd-23Agよりは高い水素透過係数を示している。実施例の試験片を水素雰囲気中において冷却し、さらにその後再加熱しても、割れは認められなかつた。また、実施例の合金を水素雰囲気で冷却した直後にX線回折測定を行つたところ、水素化物が認められなかつた。つまり、TaにMoを添加することにより、水素化物の生成に伴う割れの防止効果があると判断される。

【0030】

しかし、比較例(3)に示すように、Moの添加量が7原子%を越えると、圧延過程において水素透過膜材料に割れが生じてしまう。従つて、安価に水素透過膜材料を薄肉化することが困難となる。よつて、Moを添加金属として添加したTa合金を圧延することにより、水素透過膜2を形成させる場合、つまり、水素透過膜2の少なくとも一部を、Taをベース金属として、少なくともMoを添加金属として添加したTa合金を圧延することによって形成する場合には、Moの含有量は7原子%以下とすることが望ましい。

【0031】

【表2】

表2 試料の詳細

試料名	圧延加工の可否	透過係数	水素化物生成の有無	
		$m^3 \cdot m / m^2 \cdot s / Pa^{1/2}$		
Pd-23Ag	○	$5.8 \times 10^{-10}$	無	比較例(1)
Ta	○	$4.5 \times 10^{-9}$	有	比較例(2)
Ta-5.5Mo	○	$1.5 \times 10^{-9}$	無	実施例
Ta-8.6Mo	×	—	—	比較例(3)

試料名における数字は、at%を表す

10

20

30

【0032】

【発明の効果】

以上の説明によつて理解されるように、本発明に係る水素透過膜によれば、次の効果を奏することができる。

水素透過膜の少なくとも一部を、Taをベース金属とし、Au、Cr、Fe、Mo、Pt、Ru、Wからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を添加したTa合金によつて形成させることにより、Pd又はPd合金より同等以上に水素透過性又は水素化物生成に伴う割れの防止効果に優れる水素透過膜を得ることができる。

【0033】

加えて、水素透過膜の少なくとも一部を入手容易かつ安価な材料によつて製作し、水素透過膜におけるPd又はPd合金の使用量を大幅に削減し、或いは零にすることも可能である。これにより、水素透過膜の製作を容易かつ安価とすることができる。

40

【0034】

請求項3のように、水素透過膜の少なくとも一部が、Taをベース金属として、Moを添加金属として添加したTa合金を、圧延することによつて形成されれば、ピンホールなどのない良質な水素透過膜の能率的な生産が容易かつ安価になる。

【0035】

請求項4のように、Moの含有量を7原子%以下とすれば、圧延過程における割れを生じさせることなく、所要厚さの水素透過膜を良好に形成できる。

【図面の簡単な説明】

50

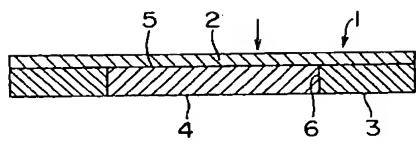
【図1】本発明の1実施の形態に係る水素透過膜を備える水素透過膜ユニットの概略を示す断面図。

【図2】他の構造例に係る水素透過膜ユニットの要部を示す拡大図。

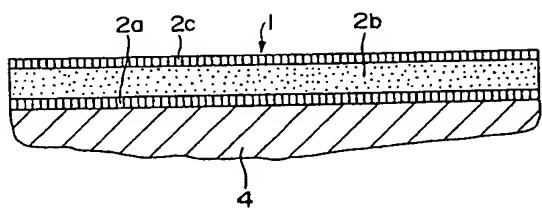
【符号の説明】

1：水素透過膜ユニット、2：水素透過膜、2a：膜（Pd又はPd合金）、2b：Ta合金製の透過膜、2c：膜（Pd又はPd合金）、3：枠体、4：多孔質支持体、5，6：接合部。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 寺尾 勝廣

神奈川県横浜市金沢区福浦2丁目2番1号

株式会社日本製鋼所内

(72)発明者 兜森 俊樹

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

株式会社日本製鋼所内

F ターム(参考) 4D006 GA41 MA06 MB04 MB16 MC02X NA31 NA62 PB66 PC80

4G140 FA02 FB04 FC01 FE01

5H027 AA02 BA01 BA16 DD05



**TOYOTA TECHNICAL DEVELOPMENT CORPORATION**  
Headquarters 1-21, IMAE, HANAMOTO-CHO, TOYOTA, AICHI, 470-0334, JAPAN  
TEL.+81 565 43 2944 FAX.+81 565 43 2950

Mr. James A. Oliff  
OLIFF & BERRIDGE, P.L.C.  
277 South Washington Street,  
Alexandria,  
Virginia 22314  
U.S.A.

February , 2009

VIA FACSIMILE

Re: U.S. Patent Application No. 10/593,979

Your Ref.:

Our Ref.: TFN050032-US

Client Ref.: TSN2005-0212-US-00

Dear Mr. Oliff:

Please file an Information Disclosure Statement listing following reference(s) and attachment(s) by March 16, 2009 at the latest.

• Reference(s)

■ Cited Reference(s)

1. JP 2001-286742 A (with English abstract)
2. JP 2002-126474 A (with English abstract)
3. JP 2004-074070 A (with English abstract)

*Note:* The above reference(s) has/have first been cited among all the counterpart applications.

• Attachment(s)

■ Japanese Office Action issued on December 16, 2008 (JP 2004-216953)  
■ English Translation of the Office Action

*Note:* The other reference(s) cited in the Office Action(s) was/were already filed and/or cited by the Examiner of this application.

Should you have any problems, please contact us. Thank you.

Very truly yours,

---

Hiroyuki SUZUKI  
Manager  
Intellectual Property Div.

HS/MH/ts2

Enclosure (by courier): as listed above

*Please acknowledge the receipt of this letter by return facsimile.*